

### 物質の界面と接合(続)

前回の授業では、物質の表面や界面の状態がバルクの状態と比べて異なっているという話をした。その例としてあげたのは、ポリスチレンのガラス転移温度と半導体における表面準位の問題であった。

今回は、これらの表面を測定する手法について考えてみることにしよう。さて、表面を測定する手法と言ったが、それらは、数多くある測定手法の中の一群の手法ということになる。そこで、まずは、皆さんがこれまで習った測定手法を列挙して、それを手がかりに先に進むことにする。

そのあたりの学生さんにいろいろな測定手法をあげてもらった、出てきたのには次のようなものがある。

- ・SEM
- ・TEM
- ・AFM
- ・NMR
- ・IR
- ・UV-VIS
- ・XRD
- ・粘性
- ・引っ張り試験

さて、あげてもらった物を見ると、そのまま表面を測定する手法を、バルクを測定する手法がある。例えば、SEM, AFM等は表面を観察する手法で、IRやNMR、XRDなどはバルクを測定する手法だ。ここではIRを例に取って、バルクを測定する手法という意味を明らかにしたい。

IRに限らず、光のスペクトル測定においては、ランベールの法則に従って光強度が変化する。即ち、光強度は膜厚に応じて指数関数的に減少するのである。得られたスペクトルは入射強度と出射強度の比で与えられる。もし、表面の状態が内部とは異なっていて吸収スペクトルに違いがあるとすると、それを弁別出来るであろうか。表面の厚さの推定は難しいけれども、分子1層程度の大きさだとするとnm程度である。一方、吸収測定する場合の厚みは、可視や赤外では異なるけれど、1ミクロン程度はある。つまり、表面の割合は0.1%程度しかないのである。通常、スペクトルから0.1%のものを拾い出すのは困難である。このように、表面からと内部からの情報を重ねて測定してしまうような手法は表面敏感ではなく、そのままでは表面の検出手法としては用いられない。

上記の測定手法にはあげられていないけれど、光電子分光測定を考えてみよう。光電子分光は光電効果を用いた方法で、物質の仕事関数を評価する手法である。光電効果は2つのメカニズムで表面に敏感な手法である。1番目は金属の場合に当てはまるけれども、照射した光が物体の表面で吸収されてしまい内部に浸透しないことである。このため、表面近

傍の電子のみが励起されることになる。しかし、光電子分光でも有機物や無機半導体では励起光は物質の奥深くまで浸透し得る。しかし、この場合も比較的表面的な情報しか得られない。というのは、電子が他の粒子に邪魔されることなく脱出できるのは表面から 5nm 程度の範囲に限られているからである。光電子分光は光吸収及び電子放出の機構により表面近傍の情報を中心とした測定手段になっているのである。

光電子分光の 5nm という表面厚さは、研究者によっては真の表面とは言えないような物である。さらなる表面的な情報のみが欲しい場合にはペニングイオン分光が用いられる。これは、励起状態にしたヘリウムなどを物質に照射し、物質表面でのエネルギー移動で物質の電子を励起して、放出された電子のエネルギーから仕事関数を求める手法である。この手法の場合は、ペニングイオンの浸透は実質的に 0 であり最表面的な情報のみが得られるのである。

表面敏感な手法とは、何らかの機構により表面を選択的に選び取る手法である。とは言え、表面の深さは手法により様々であり、本当に表面 1 層のみのものから、表面  $\mu\text{m}$  程度の情報を得る方法まである。

続いて、AFMを取り上げよう。これは走査型プローブ顕微鏡と呼ばれる測定手法の一つで、AFMの他にSTMとかSNOMとかFFMとかマクスウェル応力とかいろいろ、親戚関係にある手法がある。これらの中で絶縁体である有機物ではAFMが用いられることが多い。

教科書に掲載されている表面解析方法は、基本的には光電子分光系と走査プローブ系のみだが、有機物を対象とすると、もう少しいろいろな手法が使われている。そこで、それらを簡単に紹介しよう。

#### 1, 全反射の利用

- ・ATR (赤外)
- ・斜入射X線

#### 2, 反射の利用

- ・エリプソメトリー

#### 3, 表面での対称性の破れの利用

- ・SHG